

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-309384
(P2002-309384A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 24/04		C 2 3 C 24/04	4 D 0 7 5
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K 4 G 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 W 4 K 0 4 4
	3 0 2		3 0 2 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-113929(P2001-113929)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 500320202

明渡 純
茨城県つくば市並木1丁目2番地1 つくば東事業所 独立行政法人産業技術総合研究所内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有

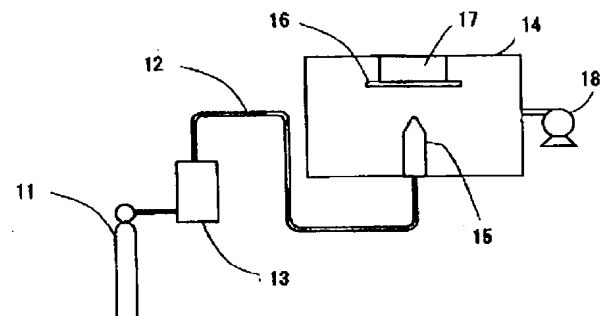
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合構造物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 脆性材料からなり、可視光透過率が低く、高硬度の透明構造物と基材とが一体化した複合構造物を得る

【解決手段】 サブミクロン粒径、純度99.8%の酸化アルミニウム微粒子をエアロゾル発生器13内に充填した後、ガスポンプ11を開き、ヘリウムガスを流量3リットル/分で搬送管12を通じてエアロゾル発生器13に導入し、酸化アルミニウム微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを発生させる。このエアロゾルを搬送管12を通じてさらに構造物形成室14の方向へ搬送し、高速に加速させつつノズル15より酸化アルミニウム微粒子を基板16に向けて噴射する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に不透明な構造物が形成された複合構造物であって、前記不透明な構造物は脆性材料からなり、多結晶であり、また結晶は実質的に結晶配向性がなく、また結晶同士の界面にはガラス層からなる粒界層が実質的に存在せず、更にその一部は基材表面に食い込むアンカー部となっていることを特徴とする複合構造物

【請求項2】 請求項1に記載の複合構造物において、前記不透明な構造物の厚みは1 μ m以上で可視光透過率が20%以下であることを特徴とする複合構造物

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の複合構造物において、前記不透明な構造物が酸化アルミニウムを主成分とすることを特徴とする複合構造物

【請求項4】 請求項1乃至請求項3に記載の複合構造物において、前記不透明な構造物の純度が99%以上であることを特徴とする複合構造物

【請求項5】 気中放電が生じやすいガス雰囲気中で、脆性材料微粒子を高速で基材に衝突させ、この衝突の衝撃によって前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめて基材の表面に不透明な構造物を形成することを特徴とする複合構造物の製造方法

【請求項6】 請求項5に記載の複合構造物の製造方法において、前記脆性材料微粒子は予め内部歪が付与されていることを特徴とする複合構造物の製造方法

【請求項7】 請求項5または請求項6に記載の複合構造物の製造方法において、前記不透明な構造物は焼結を伴うことなく形成されることを特徴とする複合構造物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材表面に脆性材料からなる不透明な多結晶構造物を形成することで、表面の硬度、耐摩耗性、耐薬品性などを向上した機械部品や光学部品などに用いられる複合構造物とその製造方法に関する

【0002】

【従来の技術】酸化物などの脆性材料は、その特有のエネルギーバンド構造により、可視光の波長領域（ここでは380～760nmと規定する）の光を透過する特徴を有している。特に、単結晶やアモルファスの場合はその特徴が発現することが多い。そして、単結晶に不純物を含有させてある波長の光を吸収させることによって外観色に変化することは、サファイアのようなコバルトやチタン、鉄を含んだ酸化アルミニウム系の宝石、人工鉱物などでよく目にする。一方、多結晶体の場合は結晶同士の界面や気泡の存在、不純物その他の理由で、入射した光が吸収、散乱、反射し、様々な波長の光が混合し白色を呈する

【0003】基板上に単結晶構造物または多結晶構造物を形成することで、種々の用途が考えられるが、単結晶構造物を基板上に工業的に形成するのは困難である。一方、多結晶構造物であれば、従来から多くの手段が知られている

【0004】数十～数百nmの多結晶薄膜についてはCVDやゾルゲル法が用いられ、数 μ m以上の厚膜になると、溶射法が一般に用いられて、溶射法の他に、最近ではガスデポジション法（加集誠一郎：金属 1989年1月号）や静電微粒子コーティング法（井川 他：昭和52年度精密機械学会秋季大会学術講演会前刷）も被膜形成法として提案されている

【0005】ガスデポジション法は金属やセラミックス等の超微粒子をガス攪拌にてエアロゾル化し、微小なノズルを通して加速せしめ、基材表面に超微粒子の圧粉体層を形成させ、これを加熱して焼成させることにより被膜を形成する。静電微粒子コーティング法は微粒子を帯電させ電場勾配を用いて加速せしめ、この後はガスデポジション法と同様の基本原理で被膜形成を行う

【0006】また、上記のガスデポジション法あるいは静電微粒子コーティング法を改良した先行技術として、特開平8-81774号公報、特開平10-202171号公報、特開平11-21677号公報或いは特開2000-212766号公報に開示されるものが知られている

【0007】特開平8-81774号公報に開示される技術は、融点の異なる2種類の金属または有機物を、抵抗線加熱、電子ビーム加熱、高周波誘導加熱、スパッタリング、アークプラズマ等で加熱蒸発させ、この加熱蒸発により粒子径が0.1 μ m以下の表面が非常に活性な超微粒子とし、この超微粒子を融点の異なる金属ごとにノズルを用い、3次元立体形状の断面CADデータに基づいて基板に吹き付け、これを繰り返すことで融点の異なる2種類の金属からなる3次元立体形状物を形成し、この後、2種類の金属の融点の中間温度で3次元立体形状物を加熱することで低融点金属部分を溶融除去し、高融点金属部分のみを残すようにしている

【0008】特開平10-202171号公報に開示される技術は、前記した抵抗線加熱、電子ビーム加熱、高周波誘導加熱、スパッタリング、アークプラズマ等で加熱蒸発することで得た超微粒子を基板に向けて噴射するにあたり、マスクの開口を通して行うことで、肩だれのない3次元立体形状物を得るようにしている

【0009】特開平11-21677号公報に開示される技術は、前記した超微粒子を含むエアロゾルを搬送する際あるいは金属やセラミックスを加熱蒸発させる際に、超微粒子同士が凝集して大きな粒子となるのを防止するために、中間の経路に分級装置を配置するようにしている

【0010】2000-212766号公報は、本発明

者らが提案したものであり、この公報には加熱手段による加熱なくして超微粒子の膜を形成する方法が開示されている。具体的には、粒径が $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の超微粒子（前記先行技術と異なり加熱蒸発させて得たものではない）に、イオンビーム、原子ビーム、分子ビーム或いは低温プラズマなどを照射することにより、超微粒子を溶融せしめることなく活性化し、この状態のまま基板に $3\text{ m/sec} \sim 300\text{ m/sec}$ の速度で吹き付けることで、超微粒子相互の結合を促進するようにしたものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】CVDやゾルゲル法などで厚みが薄い構造物を形成するのは製膜に長時間を要し且つ膜にクラックが生じる。更に、溶射法による場合は膜中に気泡が残存してしまうこと、溶射ガンの電極からの銅やタングステンなどの電極材が膜中に微量に添加され、不純物となることなどから予期しない発色が起こることがある。

【0012】また、ガスデポジション法あるいは静電微粒子コーティング法、特開平8-81774号公報、特開平10-202171号公報、特開平11-21677号公報或いは特開2000-212766号公報に開示される技術によっても、所定の色、若しくは所定の可視光遮断機能を有する多結晶構造物を得ることができず且つ多結晶構造物の色や可視光透過率を自在にコントロールすることができない。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の知見に基づいてなされた。即ち、延展性を持たない脆性材料（セラミックス）に機械的衝撃力を付加すると、結晶子同士の界面などの壁開面に沿って結晶格子のずれを生じたり、あるいは破碎される。そして、これらの現象が起こると、ずれ面や破面には、もともと内部に存在し別の原子と結合していた原子が剥き出しの状態となった新生面が形成される。この新生面の原子一層の部分、もともと安定した原子結合状態から外力により強制的に不安定な表面状態に晒され、表面エネルギーが高い状態となる。この活性面が隣接した脆性材料表面や同じく隣接した脆性材料の新生面あるいは基板表面と接合して安定状態に移行する。外部からの連続した機械的衝撃力の付加は、この現象を継続的に発生させ、微粒子の変形、破碎などの繰り返しにより接合の進展、緻密化が行われ、脆性材料構造物が形成される。

【0014】そして、更に上記機械的衝撃を搬送ガスにて脆性材料を基材に衝突させるようにした本発明の一態様を以後、微粒子ビーム堆積法と称する。この微粒子ビーム堆積法は、ガスデポジション法より発展してきた手法であり、金属などの基材上に脆性材料の多結晶構造物をダイレクトに形成させる方法である。この手法は、脆性材料の微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを搬送し、高速で基材表面に噴射して衝突させ、微粒子を破碎

・変形せしめ、基板との界面にアンカー層を形成して接合させるとともに、破碎した断片粒子同士を接合させることにより、基材との密着性が良好で強度の大きい構造物を得ることができる。酸化アルミニウム構造物では、静電チャックの誘電体層や磁気ヘッドの耐摩耗コートなど、電気的・機械的特性を活かした用途が有望視されている。酸化アルミニウムを例に挙げると、その得られる構造物の特徴としては、緻密で、結晶同士の界面には粒界面層をもたないため、光の散乱が生じにくい。若干白濁するものが得られる場合もあるが、良好な硬度や耐摩耗性を有する構造物を求める場合の条件では透明性が非常に高くなる。すなわち特に酸化物微粒子を使用する場合の微粒子ビーム堆積法では、得られる構造物の機械的特性値を向上させようとするほど、構造物の透明度が増していくという特徴がある。その結果として特に基板が反射率の大きな物質、例えば、金属である場合に、基板との界面のアンカー層が構造物を通して透けて見え、むらのように見えるという意匠性の悪さが問題となり、将来的に適用商品の商品価値を大きく下げてしまう可能性がある。

【0015】一方、微粒子ビーム堆積法で使用するガス種を様々に変化させると、構造物の形成中にその近傍から放電が起こったり、起こらなかったりという現象が見られ、高純度の材料を使用しても、放電現象が起こる場合には構造物の不透明化（黒色化）が進むことを本発明者らは知見した。構造物が透明乃至半透明の場合には、構造物が基材に食い込んで形成されるアンカー層が外部から視認されてしまうが、不透明化が進むことで、当該アンカー部が目立たなくなる。

【0016】上記した構造物の透明化は、いわゆる火花放電現象の有無に依存し、この現象が生じる火花電圧は気体の種類と圧力によって決まる。微粒子ビーム堆積法における構造物形成時の圧力は数～数百kPaにあるが、この範囲ではガス種による火花電圧の大きさ関係はほぼ等しく、この電圧値の高低で気中放電が生じやすいか否かが論じられる。酸素や窒素、乾燥空気、炭酸ガスなどは気中放電が生じにくく、ヘリウムやネオン、アルゴンなどの希ガスは気中放電を生じやすいと言える。ただし、微粒子ビーム堆積法での構造物形成条件は、脆性材料の材質によりガス流量すなわち圧力が様々であり、また混合ガス組成も様々選択できることより、気中放電のガス種特定と数値限定は困難である。従って本件でいう気中放電の生じやすいガスとは、多結晶脆性材料構造物の形成時にその近傍で放電現象が観察される組成のガスのことを指す。工業利用上は実質的にヘリウム、アルゴン、ネオンをその主成分とするガスのことをいう。

【0017】ここで、本発明を理解する上で重要となる語句の解釈を以下に行う。

（多結晶）本件では結晶子が接合・集積してなる構造体を指す。結晶子は実質的にそれひとつで結晶を構成しそ

の径は通常5 nm以上である。ただし、微粒子が破碎されずに脆性材料構造物中に取り込まれるなどの場合がまれに生じるが、実質的には多結晶である。

〔結晶配向性〕本件では多結晶である脆性材料構造物中の結晶軸の配向具合を指し、配向性があるかないかは、一般には実質的に配向性のないと考えられる粉末X線回折などによって標準データとされたJCPDS (ASTM) データを指標として判断する。脆性材料構造物中の結晶を構成する物質をあげたこの指標における主要な回折3ピークのピーク強度を100%として、脆性材料構造物の同物質測定データ中、最も主要なピークのピーク強度をこれに揃えた場合に、他の2ピークのピーク強度が指標の値と比較して30%以内にそのずれが収まっている状態を、本件では実質的に配向性がないとする。

〔界面〕本件では結晶子同士の境界を構成する領域を指す。

〔粒界層〕界面あるいは焼結体という粒界に位置するある厚み(通常数nm～数μm)を持つ層で、通常結晶粒内の結晶構造とは異なるアモルファス構造をとり、また場合によっては不純物の偏析を伴う。

〔アンカー部〕本件の場合には、基材と脆性材料構造物の界面に形成された凹凸を指し、特に、予め基材に凹凸を形成させるのではなく、脆性材料構造物形成時に、元の基材の表面精度を変化させて形成される凹凸のことを指す。

〔内部歪〕原料微粒子に含まれる格子歪のことで、X線回折測定におけるHall法を用いて算出される値であり、微粒子を十分にアニールした標準物質を基準として、そのずれを百分率表示する。

【0018】本発明に係る複合構造物は、基材表面に不透明な構造物が形成され、この不透明な構造物は脆性材料からなり、多結晶であり、また結晶は実質的に結晶配向性がなく、また結晶同士の界面にはガラス層からなる粒界層が実質的に存在せず、更にその一部は基材表面に食い込むアンカー部となった構成である。

【0019】前記不透明な構造物の厚みは1 μm以上で可視光透過率が20%以下であるものを含む。また、不透明な構造物の構成材料としては酸化アルミニウムを主成分とするものが挙げられる。また不透明な構造物の純度としては99%以上が好ましい。

【0020】また、本件における可視光とは、380～760 nmの波長を持つ電磁波のことを指す。構造物の表面や界面での反射損失を考慮に入れない場合、入射光Iと透過光Iにおいて、 I/I_0 を内部透過率と呼ぶが、これにはBeerの法則、

$$I/I_0 = \exp(-ax)$$

ここで、a：吸光係数、x：光が構造物中を通過する距離

の関係があり、xに大きく依存する。構造物が厚膜で形成される場合、膜厚方向での透光率が問題になる場合が

多く、また透過率測定の場合もこの方向で行う。基材には可視光をほとんど透過させる石英ガラスなどを用いるとよい。例えば微粒子ビーム堆積法で形成される酸化アルミニウムの膜厚は1 μmから数十μmである。従って本件では100 μm以下の構造物厚さにおいて、可視光全領域のパーセント透過率が20%以下の構造物を形成させることを特徴とする。構造物が緻密質の場合は構造物内部での散乱が起こりにくいため、従ってこの場合は構造物は黒色を呈することになる。もちろん構造物の表面を鏡面に仕上げれば、表面での反射は顕著に観察される。いわゆる通常の酸化アルミニウム多結晶体のような内部の散乱による白色を呈するものとは明らかに区別される。

【0021】また、基材としては、ガラス、金属、セラミックス、半金属あるいは有機化合物などが挙げられ、脆性材料としては酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化クロム、酸化ハフニウム、酸化バリリウム、酸化マグネシウム、酸化珪素などの酸化物、ダイヤモンド、炭化硼素、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化クロム、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタルなどの炭化物、窒化硼素、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ニオブ、窒化タンタルなどの窒化物、硼素、硼化アルミニウム、硼化珪素、硼化チタン、硼化ジルコニウム、硼化バナジウム、硼化ニオブ、硼化タンタル、硼化クロム、硼化モリブデン、硼化タングステンなどの硼化物、あるいはこれらの混合物や多元系の固溶体、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸リチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸アルミニウム、PZT、PLZTなどの圧電性・焦電性セラミックス、サイロン、サーメットなどの高靱性セラミックス、水酸アパタイト、燐酸カルシウムなどの生体適合性セラミックス、シリコン、ゲルマニウム、あるいはこれらに燐などの各種ドーパ物質を添加した半金属物質、ガリウム砒素、インジウム砒素、硫化カドミウムなどの半導体化合物などが挙げられる。

【0022】上記の複合構造物の製造方法としては、気中放電が生じやすいガス雰囲気中で、脆性材料微粒子を高速で基材に衝突させ、この衝突の衝撃によって前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめて基材の表面に不透明な構造物を形成する。このとき、予め脆性材料微粒子に内部歪を付与しておくことで活性面が生じやすい。

【0023】本発明方法にあつては、焼成を伴うことなく構造物を形成するため、粒成長を抑制して微細な結晶のまま止めておくことができ、ナノメートルレベルの結晶粒からなる多結晶体を形成することができる。

【0024】

【発明の実施の態様】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する

〔実施例1〕図1は、本発明に係る複合構造物の製造装置の一例を示す図であり、窒素、乾燥空気、ヘリウム各種ガスボンベ11が、搬送管12を介してエアロゾル発生器13に連結され、さらに搬送管12を通じて構造物形成装置14内に10mm×0.4mmの長方形の開口を持つノズル15が配置される。ノズル15の先方にはXYステージ17に設置された石英ガラス基板16がノズル15に対向して10mmの間隔をあけて配置される。構造物形成室14は排気ポンプ18に接続している。

【0025】以上の構成からなる脆性材料構造物作製装置の作用を次に述べる。サブミクロン粒径、純度99.8%の酸化アルミニウム微粒子をエアロゾル発生器13内に充填した後、ガスボンベ11を開き、ヘリウムガスを流量3リットル/分で搬送管12を通じてエアロゾル発生器13に導入し、酸化アルミニウム微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを発生させる。

【0026】このエアロゾルを搬送管12を通じてさらに構造物形成室14の方向へ搬送し、高速に加速させつつノズル15より酸化アルミニウム微粒子を基板16に向けて噴射させる。このときの酸化アルミニウム微粒子の速度は亜音速から音速程度まで加速されている。また構造物形成室14内の圧力は数kPaであった。ただし、構造物形成付近の圧力はガス噴射の影響によりこれより大きいものと思われる。

【0027】十分に加速されて運動エネルギーを得たエアロゾル中の酸化アルミニウム微粒子は、基板16に衝突し、その衝撃のエネルギーにより細かく破碎されて、発生した微細断片粒子が基板16に接合し、さらに微細断片粒子同士が接合して緻密質の酸化アルミニウム構造物を形成する。基板16はXYステージ17により揺動され、所定の面積を持つ厚さ10μmの酸化アルミニウム膜（構造物）が形成された。

【0028】排気ポンプの運転により構造物形成室は形成時には1kPa以下で低真空状態にある。このような操作をガスをヘリウムだけでなく、窒素や乾燥空気に切り替えて行い、各種ガス雰囲気下で構造物形成を行い同等膜厚の酸化アルミニウム膜を得た。

【0029】図2は、このようにして得られた酸化アルミニウム膜の紫外から可視光波長領域での透過率を分光光度計で調べたものである。同じ7μmの膜厚と比較して、乾燥空気中で形成した酸化アルミニウム膜は透過率が高く、可視光領域では80%以上の透過が見られる。一方、ヘリウムガスを使用した場合においては、透過率が波長の全領域に渡って20%以下と非常に低くなっていることがわかる。また、紫外領域である200nmから赤外領域である900nmまでで、波長の増加に対してリニアに透過率が変化しているという興味深い特徴があ

る。窒素ガスを使用して10μmの膜を形成した場合は、乾燥ガスのものとほぼ同じ透過率特性を示している。

【0030】図3は、ヘリウムガスおよび乾燥空気を用いて形成した酸化アルミニウム膜の写真であり、ヘリウムガスで形成したものは同図（a）に示すように黒色を呈した不透明を示し、乾燥空気を用いたものは同図（b）に示すようにほぼ透明のものが得られていることが見て取れる。

【0031】ところで、ヘリウムガスを用いた場合で、酸化アルミニウム微粒子が基材16に衝突してまさに構造物形成が行われている領域近傍において発光現象（放電現象）が観察されていた。そこでこの光の波長すなわち輝線スペクトルを測定したのが図4である。同図（a）に示すように、ヘリウムガス使用時においていくつものヘリウム固有の輝線が観察されている。一方、同図（b）に示すように、乾燥空気では全く光放出が観察されていない。したがって、構造物形成時の気相雰囲気中の放電現象の程度が膜の光透過率を制御する要因となっていることが考えられる。

【0032】またヘリウムやネオン、アルゴンなどの放電の生じやすいガス種と、生じにくいガス種を混合し、そのガス分圧を制御しつつ構造物形成を行うことにより所望の透過率を持つ膜を形成することも考えられる。また構造物形成室に電極を配置し、強制的に放電を起こさせるという方法も考えられる。透過率を制御することができれば、分光フィルターなどの波長選択性を持った光学部材への応用が見込まれる。

【0033】純度99.8%という高純度酸化アルミニウム多結晶性で、可視光を吸収し、黒色を呈する構造物はほかに見られておらず、酸化アルミニウムの良好な機械的・電気的特性を有しつつ、装飾性を持ったセラミックスとして、外観を重視した部材に利用することができる。無機顔料を使用して着色したセラミックス膜などに比べれば高純度の酸化アルミニウムを使用しているため、耐熱性や耐摩耗性、硬度、基板との密着性などに特に優れる。また透明な酸化アルミニウム膜ではアンカー部の光の乱反射による見栄えの悪さを解消できる点で利用価値が高い。

【0034】更に、本発明者らは同じ粒径の脆性材料を用いた場合でも、形成される構造物の形成速度、達成膜厚に相違があり、これは粒子の内部歪に起因するとの結論を得た。そこで、内部歪と同一の形成時間で達成された構造物の膜厚の関係について実験した結果を図5に示す。実験は、純度99.6%の酸化アルミニウム微粒子に遊星ミルを用いて粉碎処理を行い、微粒子のキャラクタリゼーションを変化させた後、超微粒子ビーム堆積法によりアルミニウム基板上に構造物を形成した。微粒子の内部歪はX線回折により測定し、歪量は同微粒子に熱エージングを施して内部歪を除去したものを0%として

基準にした。また、図5中のポイントA、B、Cにおける微粒子のSEM写真（日立製インレンズSEM S-5000）を図6、図7及び図8に示す。

【0035】図5から1 μ mの膜厚を得るには0.01～2.50%の内部歪があれば十分であることが分るが、安定した膜厚を得るには0.1～2.0%の内部歪が好ましい。クラックと内部歪との関係は、内部歪がない場合には図6に示すようにクラックは発生しないが、内部歪が一定値以上、本件の場合には2.0%以上となると完全にクラックが形成されてしまい、さらには脱落した断片が表面に付着して図8に示すような再凝集状態となってしまう。

【0036】このように微粒子に歪を与える粉碎処理は、微粒子にかかる粉碎のための衝撃を大きく与えることのできる粉碎手段を用いるのが好ましい。微粒子に比較的一様に大きな歪を付与することができるからである。このような粉碎手段としては、セラミックスの粉碎処理によく用いられるボールミルに比べて大きな重力加速度を与えることの出来る振動ミルやアトライタ、遊星ミルを用いるのが好ましく、とりわけボールミルに比べて格段に大きな重力加速度を与えることの出来る遊星ミルを用いることが最も好ましい。微粒子の状態に着目すれば、クラックは内部歪をキャンセルするものであるの、最も好ましいのは、クラックが生じる直前まで内部歪が高まっている微粒子ということになる。図7に示す状態は若干のクラックが生じているが、十分に内部歪が残されている。

【0037】

*

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、ガラス等の基板表面に、脆性材料からなり、可視光透過率が低く、高硬度の多結晶構造体を設けることで、基材と不透明な構造体とが一体化した複合構造体を得ることができる。したがって、光学部品、機械部品、装飾品などに広く利用することができる。

【0038】特に、微粒子ビーム堆積法にて作製した脆性材料構造体が透明乃至半透明の場合には、構造体が基材に食い込んで形成されるアンカー部が外部から視認されてしまうが、不透明化が進むことで、当該アンカー部が目立たなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る複合構造体の製造装置の一例を示す図。

【図2】酸化アルミニウム膜の紫外から可視光波長領域での透過率を示すグラフ。

【図3】（a）はヘリウムガス使用時の多結晶構造体の透明度を示す写真、（b）は乾燥空気使用時の多結晶構造体の透明度を示す写真。

20 【図4】（a）はヘリウムガス使用時の酸化アルミニウム膜の形成時の輝線スペクトル。

（b）は乾燥空気使用時の酸化アルミニウム膜の形成時の輝線スペクトル。

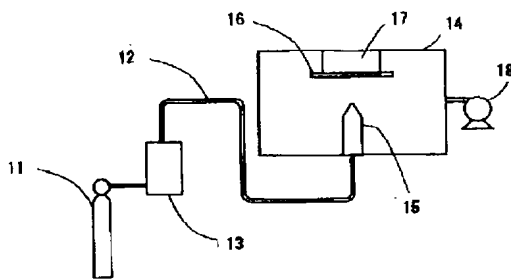
【図5】脆性材料微粒子の内部歪と膜厚との関係を示すグラフ。

【図6】図5のポイントAにおける微粒子のSEM写真。

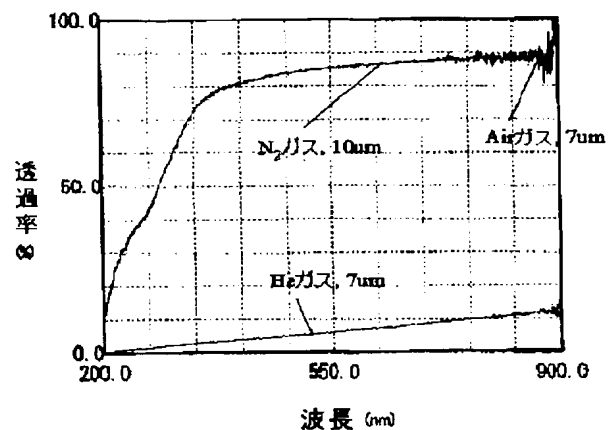
【図7】図5のポイントBにおける微粒子のSEM写真。

【図8】図5のポイントCにおける微粒子のSEM写真。

【図1】

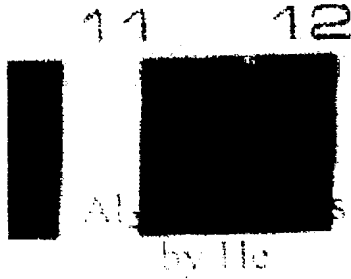


【図2】

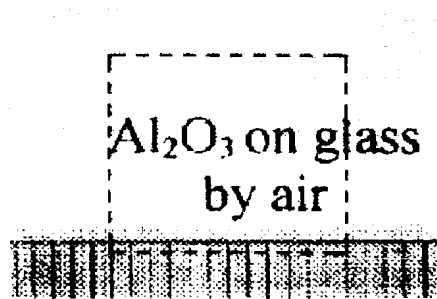


【図3】

a) ヘリウムガス使用時

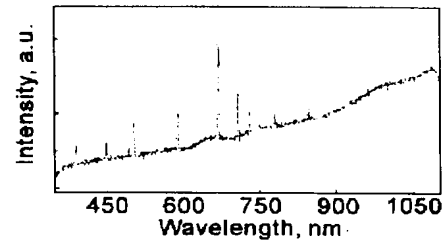


b) 窒素ガス使用時

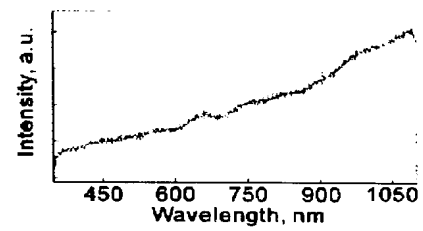


【図4】

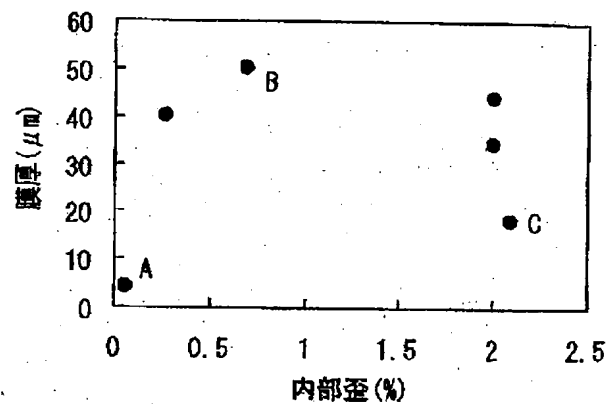
a) ヘリウムガス使用時



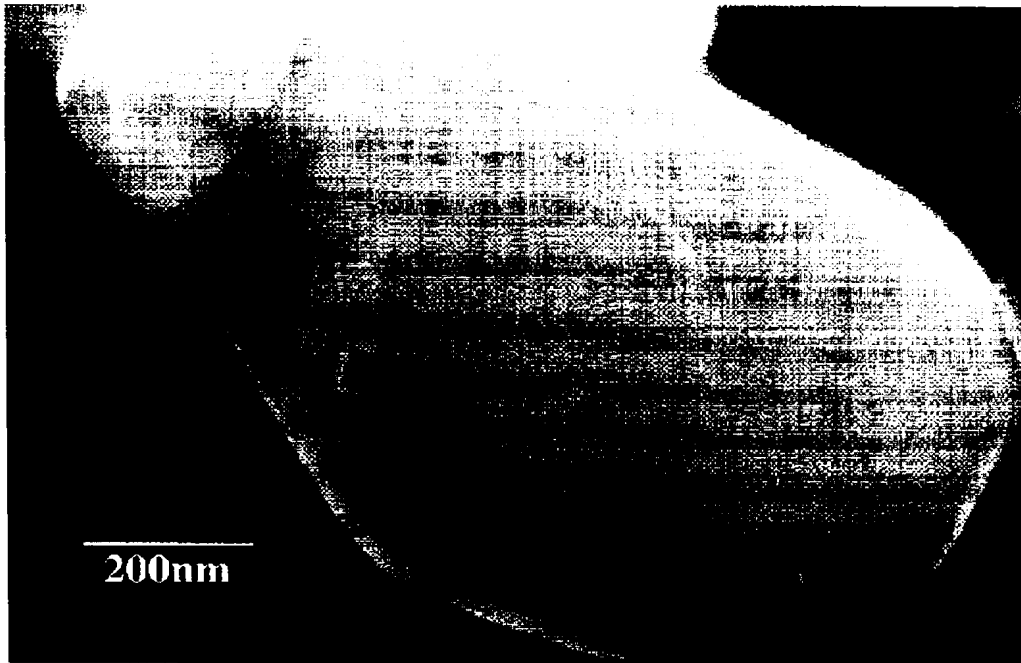
b) 乾燥空気使用時



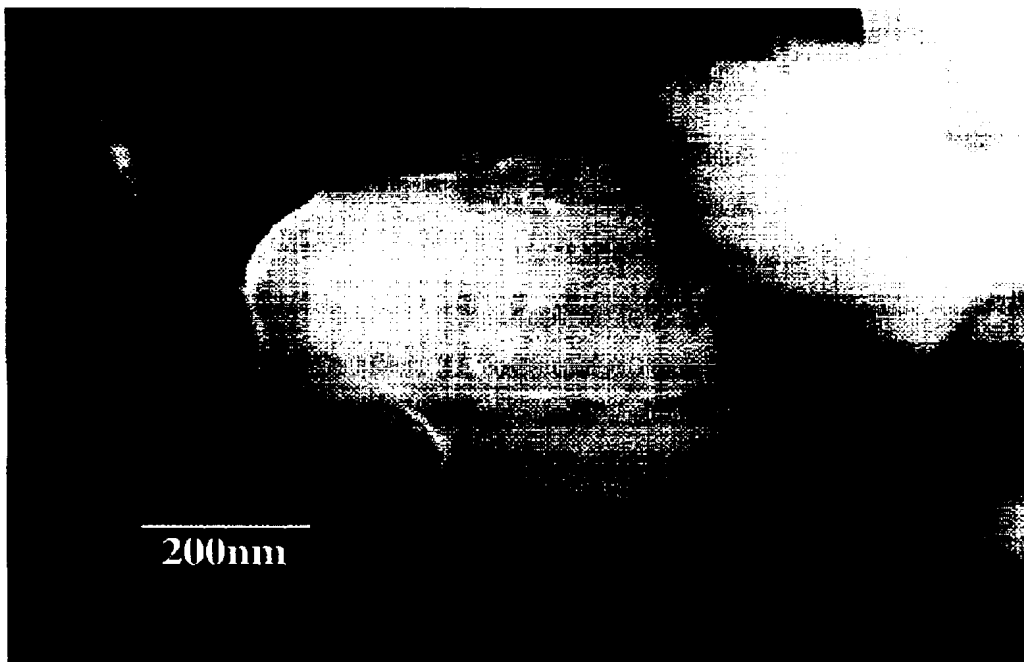
【図5】



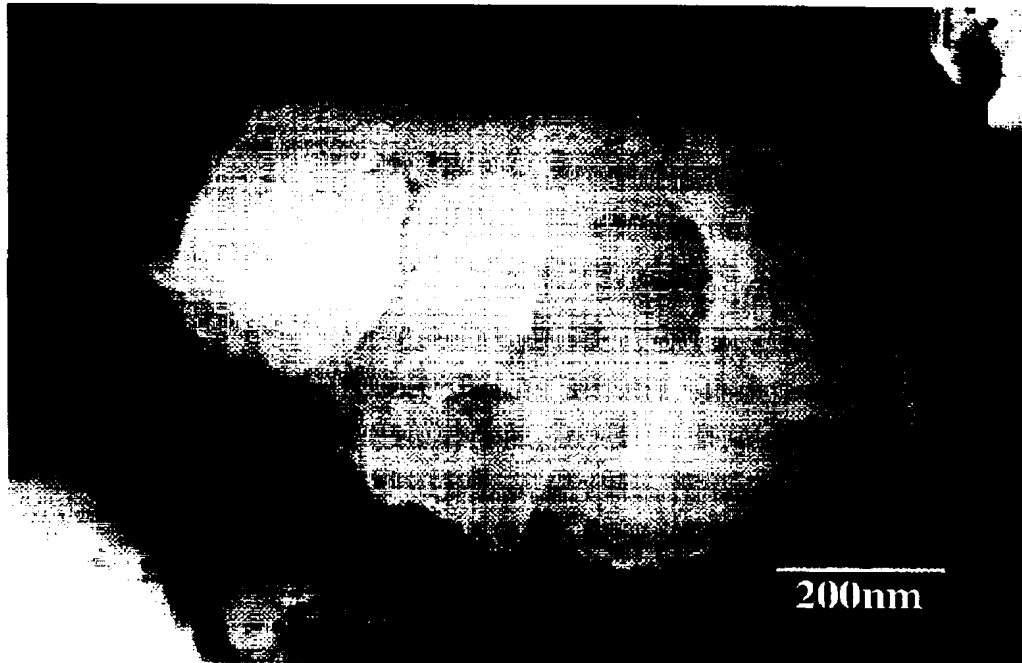
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- | | | | |
|---------|---|----------|---|
| (71)出願人 | 000010087
東陶機器株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 | (72)発明者 | 伊藤 朋和
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 |
| (72)発明者 | 明渡 純
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内 | (72)発明者 | 森 勝彦
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 |
| (72)発明者 | 鳩野 広典
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 | (72)発明者 | 吉田 篤史
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 |
| (72)発明者 | 清原 正勝
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 | Fターム(参考) | 4D075 AA02 AA84 BB12X BB56Z
BB92Z CA02 CA44 CB07
DA06 DB01 DB13 DB14 DB31
DC16 DC24 DC38 EA02 EB01
EB05
4G075 AA24 AA27 AA61 BB08 BB10
BD11 CA05 CA15 CA51 CA62
DA02 DA18 EA01 EB01 EC01
EC21 ED15 EE12 FC09 FC15
FC20
4K044 AA12 AB02 BA13 BB11 BB16
BC02 BC05 BC09 CA23 CA53 |
| (72)発明者 | 横山 達郎
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 | | |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309384

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

G23C 24/04

B01J 19/00

B05D 7/24

(21)Application number : 2001-113929

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY
AKETO JUN
TOTO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2001

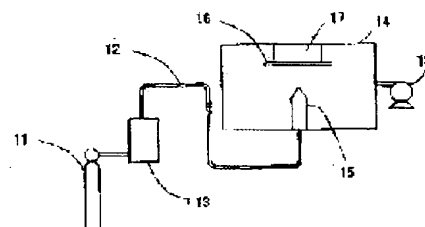
(72)Inventor : AKETO JUN
HATONO HIRONORI
KIYOHARA MASAKATSU
YOKOYAMA TATSURO
ITO TOMOKAZU
MORI KATSUHIKO
YOSHIDA ATSUSHI

(54) COMPOSITE STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent composite structure which consists of a brittle material, has low visible ray transmissivity and is integrated with a base material.

SOLUTION: Aluminum oxide fine particles having a submicron particle size and purity of 99.8% are filled into an aerosol generator 13. After that, a gas cylinder 11 is opened, and gaseous helium is introduced into the aerosol generator 13 through a carrier tube 12 at a flow rate of 3 liter/min to generate an aerosol in which aluminum oxide fine particles are dispersed into the gas. The aerosol is further carried to the direction of a structure formation chamber 14 through the carrier tube 12, and, the aluminum oxide fine particles are jetted toward a substrate 16 from a nozzle 15 while accelerating the same to a high speed.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Are the composite structure in which an opaque structure was formed in a base material surface, and said opaque structure consists of brittle materials, A composite structure, wherein it is polycrystal and a crystal does not have crystal orientation substantially, and a grain boundary layer which consists of glass layers does not exist in an interface of crystals substantially but the part is an anchor part which eats into a base material surface further.

[Claim 2]A composite structure in which thickness of said opaque structure is characterized by visible light transmittance being 20% or less in 1 micrometers or more in the composite structure according to claim 1.

[Claim 3]A composite structure, wherein said opaque structure uses an aluminum oxide as the main ingredients in the composite structure according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A composite structure characterized by purity of said opaque structure being not less than 99% in the composite structure according to claim 1 to 3.

[Claim 5]Brittle material particles are made to collide with a substrate in a gas atmosphere which aerial discharge tended to produce at high speed, A manufacturing method of a composite structure transforming or crushing said brittle material particle, making particles recombine via an activity new field produced in this modification or crushing, and forming an opaque structure on the surface of a substrate by a shock of this collision.

[Claim 6]A manufacturing method of a composite structure in which said brittle material particle is characterized by giving internal distortion beforehand in a manufacturing method of the composite structure according to claim 5.

[Claim 7]A manufacturing method of a composite structure, wherein said opaque structure is formed in a manufacturing method of the composite structure according to claim 5 or 6, without being accompanied by sintering.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is forming in a base material surface the opaque polycrystalline structure thing which consists of brittle materials, and relates to the composite structure used for the machine part which improved surface hardness, abrasion resistance, chemical resistance, etc., an optic, etc., and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]Brittle materials, such as an oxide, have the feature which penetrates the light of the wavelength area (here, it is specified as 380-760 nm) of visible light according to the characteristic energy band structure. A single crystal, when amorphous, and especially when, the feature is revealed in many cases. And that an appearance color changes often sees by making the light of wavelength which makes the single crystal have contained the impurity absorb with the jewelry of an aluminum oxide system having contained cobalt and titanium like sapphire, and iron, an artificial mineral, etc. On the other hand, in the case of the polycrystalline substance, the light which entered absorbs, scatters about and reflects for the reason of existence of the interface of crystals and air bubbles, an impurity, and others, the light of various wavelength is mixed, and it assumes white.

[0003]Although various uses can be considered by forming a single crystal structure or a polycrystalline structure thing on a substrate, it is difficult to form a single crystal structure industrially on a substrate. On the other hand, if it is a polycrystalline structure thing, many means are known from the former.

[0004]If CVD and a sol gel process are used about the polycrystalline thin film of tens - 100 nm of numbers and it becomes a not less than several micrometers thick film, Generally a spraying process is used and, these days, the gas deposition method (** collection Seichiro: the metal January, 1989 item) and an electrostatic particle coating method (Ikawa etc.: ** before the Showa precision instrument society autumn convention academic lecture meeting in the 52 fiscal year) are also proposed as a film formation method besides the spraying process.

[0005]You aerosol-size ultrafine particles, such as metal and ceramics, by gas stirring, make it accelerate through a minute nozzle, and the gas deposition method makes the green compact layer of an ultrafine particle form in a base material surface, and forms a tunic by making this heat and calcinate. An electrostatic particle coating method electrifies particles, and is made to accelerate using an electric field gradient, and film formation is performed by the same basic principle as the gas deposition method after this.

[0006]What is indicated by JP,8-81774,A, JP,10-202171,A, JP,11-21677,A, or JP,2000-212766,A is known as advanced technology which improved the above-mentioned gas deposition method or electrostatic particle coating method.

[0007]The art indicated by JP,8-81774,A, Two kinds of metal or the organic matter in which the melting points differ Resistance level heating, an electron beam heating, Heating evaporation is carried out by high-frequency induction heating, sputtering, an arc plasma, etc., Particle diameter considers it as an ultrafine particle [very activity / surface / of 0.1 micrometer or less] by this heating evaporation, This ultrafine particle is sprayed on a substrate based on the section CAD data of three-dimensional cubic shape using a nozzle for every metal in which the melting points differ, The three-dimensional cubic shape thing which consists of two kinds of metal in which the melting points differ by repeating this is formed, and he carries out fusion elimination of the low melting point metal part by heating a three-dimensional cubic shape thing by the intermediate temperature of the melting point of two kinds of metal after this, and is trying to leave only a high-melting point metal part.

[0008]The art indicated by JP,10-202171,A, carrying out through the opening of a mask in turning to a substrate the ultrafine particle obtained by carrying out heating evaporation, and injecting it by said resistance level heating carried out, an electron beam heating, high-frequency induction heating, sputtering, an arc plasma, etc., -- a shoulder -- he is trying to obtain a three-dimensional cubic shape thing without whom

[0009]when conveying the aerosol containing said ultrafine particle carried out, or when carrying out heating evaporation of metal or the ceramics, in order to prevent ultrafine particles condensing and becoming big particles, he is trying for the art indicated by JP,11-21677,A to arrange a classifier for a middle course

[0010]This invention persons propose the 2000 No. -212766 gazette, and the method of making heating by a heating method there be nothing in this gazette, and forming the film of an ultrafine particle is indicated. By specifically irradiating with an ion beam, an atomic beam, a molecular beam, or low-temperature plasma the ultrafine particle (it is not what carried out heating evaporation unlike said advanced technology, and was obtained) whose particle diameter is 10 nm - 5 micrometers, It is activated without making an ultrafine particle fuse, and combination between ultrafine particles is promoted by spraying a substrate at 3 m/sec - 300 m/sec in speed with this state.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Film production takes a long time to forming a structure with thick thickness by

CVD, a sol gel process, etc., and a crack arises on a film. When based on a spraying process, electrode materials, such as copper from the electrode of that air bubbles remain in a film and a thermal spraying gun and tungsten, are added by the minute amount in a film, and coloring which is not expected from becoming an impurity etc. may occur.

[0012]The gas deposition method or an electrostatic particle coating method, JP,8-81774,A, Also by the art indicated by JP,10-202171,A, JP,11-21677,A, or JP,2000-212766,A. The polycrystalline structure thing which has a predetermined color or predetermined visible light interception function cannot be obtained, and the color or visible light transmittance of a polycrystalline structure thing cannot be controlled free.

[0013]

[Means for Solving the Problem]This invention was made based on the following knowledge. That is, if mechanical shock power is added to a brittle material (ceramics) without spread nature, a gap of a crystalline lattice will be produced along **** sides, such as an interface of microcrystals, or it will be crushed. And if these phenomena happen, it will exist in an inside from the first, and a new field which changed into a state where another atom and a united atom are unreserved will be formed in a gap side or the fracture surface. A portion of one layer of atoms of this new field is compulsorily exposed to an unstable surface state with external force from an atomic union state stable from the first, and will be in a state where surface energy is high. It joins to the brittle material surface where this activity side adjoined, or a new field of a brittle material or a substrate face which similarly adjoined, and shifts to a stable state. Addition of mechanical shock power which continued from the exterior generates this phenomenon continuously, progress of junction and eburnation are performed by repetition of modification of particles, crushing, etc., and a brittle material structure is formed.

[0014]And one mode of this invention it was made to make a brittle material the above-mentioned mechanical shock collide with a substrate with carrier gas is henceforth called the particles beam depositing method. This particles beam depositing method is the technique of having developed from the gas deposition method, and is a method of making a polycrystalline structure thing of a brittle material forming direct on substrates, such as metal. While this technique conveys aerosol which distributed particles of a brittle material in gas, and inject it to a base material surface, make it collide with it at high speed, making it crush and transform particles, forming an anchor layer in an interface with a substrate and joining it. By joining the crushed fragment particles, a structure with good adhesion with a substrate and large intensity can be obtained. In an aluminum oxide structure, promising ** of the use which harnessed electric and mechanical properties, such as a dielectric layer of an electrostatic chuck and an abrasion proof coat of a magnetic head, is carried out. If an aluminum oxide is mentioned as an example, as a feature of the structure obtained, it is precise, and since it does not have a grain boundary layer in an interface of crystals, it will be hard to produce dispersion of light. Although what becomes cloudy a little may be obtained, transparency becomes very high a condition in a case of asking for a structure which has good hardness and abrasion resistance. That is, in the particles beam depositing method in a case of using especially oxide particles, there is the feature that transparency of a structure increases, so that it is going to raise a mechanical characteristic value of a structure obtained. When especially a substrate is a substance with big reflectance, for example, metal, as the result, badness of design nature that an anchor layer of an interface with a substrate is transparent through a structure, and it is visible, and visible like unevenness may pose a problem, and may demote commodity value of application goods greatly in the future.

[0015]If a type of gas used by the particles beam depositing method is changed variously on the other hand, even if a phenomenon in which discharge is generated by the neighborhood or it does not happen will be seen and it will use material of a high grade during formation of a structure. When a discharge phenomenon happened, this invention persons did the knowledge of opacification (black-izing) of a structure progressing. When a structure is transparent thru/or translucent, an anchor layer formed by a structure eating into a substrate will be recognized visually from the outside, but the anchor part concerned stops being conspicuous because opacification progresses.

[0016]Sparking voltage from which this phenomenon produces rarefaction of the above-mentioned structure depending on the so-called existence of a spark discharge phenomenon is decided by a gaseous kind and a pressure. a pressure at the time of structure formation in the particles beam depositing method — number — although it is in hundreds kPa(s), in this range, a size relation of sparking voltage by a type of gas is almost equal, and it is argued whether be easy to produce aerial discharge by height of this pressure value. It can be said that aerial discharge does not produce oxygen, nitrogen, dry air, carbon dioxide, etc. easily, and rare gas, such as helium, neon, argon, tends to produce aerial discharge. However, type-of-gas specification and a numerical limitation of aerial discharge are more difficult than a gas mass flow of structure formation conditions in the particles beam depositing method, i.e., a pressure, is various and they can carry out various selection also of the mixed gas presentation according to construction material of a brittle material. Therefore, gas which aerial discharge as used in the field of in this case tends to produce refers to gas of a presentation by which a discharge phenomenon is observed in the neighborhood at the time of formation of a polycrystal brittle material structure. An industry application top says a thing of gas which uses helium, argon, and neon as the main ingredients substantially.

[0017]Here, when you understand this invention, words and phrases which become important are interpreted below. (Polycrystal) In this case, microcrystal points out a structure which carries out junction and accumulation. Microcrystal constitutes a crystal from it one substantially, and the path is usually not less than 5 nm. However, although cases, such as being incorporated into a brittle material structure, without crushing particles, arise rarely, it is polycrystal substantially.

(Crystal orientation) In this case, orientation condition of a crystal axis in inside of a brittle material structure which is polycrystal is pointed out, and whether there is any stacking tendency or there is nothing judge as an index JCPDS (ASTM) data used as standard data by powder X diffraction etc. which are generally substantially considered that there is no stacking tendency. Peak intensity of diffraction 3 main peaks in this index that raised a substance which constitutes a crystal in a brittle material structure is made into 100%, Among the substance measurement data of a brittle material

structure, when peak intensity of the main peaks is arranged with this, in this case, peak intensity of other two peaks presupposes that there is no stacking tendency the state where the gap is settled to less than 30% as compared with a value of an index, substantially.

(Interface) A field which constitutes a boundary of microcrystals in this case is pointed out.

(Grain boundary layer) In a layer with a certain thickness (usually several nanometers – several micrometers) located in a grain boundary as used in the field of an interface or a sintered compact, usually different amorphous structure from a crystal structure in a crystal grain is taken, and it is accompanied by a segregation of an impurity depending on the case.

(Anchor part) In the case of this case, unevenness formed in an interface of a substrate and a brittle material structure is pointed out, and unevenness which is not made to form unevenness in a substrate beforehand, but changes surface accuracy of the original substrate and is especially formed at the time of brittle material structure formation is pointed out to it.

(Internal distortion) It is a value computed by a thing of a lattice strain contained in raw material particles using the Hall method in X diffraction measurement, and the gap is indicated by percentage on the basis of a standard substance which fully annealed particles.

[0018]A structure with a composite structure opaque to a base material surface concerning this invention is formed, This opaque structure consists of brittle materials, it is polycrystal, a crystal does not have crystal orientation substantially, a grain boundary layer which consists of glass layers does not exist in an interface of crystals substantially, but that part is the composition used as an anchor part which eats into a base material surface further.

[0019]Thickness of said opaque structure contains that whose visible light transmittance is 20% or less at 1 micrometers or more. What uses an aluminum oxide as the main ingredients as a component of an opaque structure is mentioned. As purity of an opaque structure, not less than 99% is preferred.

[0020]Visible light in this case refers to electromagnetic waves with wavelength of 380–760 nm. When reflection loss in the surface or an interface of a structure cannot be gone into consideration, in incident light I_0 and the transmitted light I , I/I_0 is called internal transmittance, but in this, they are a principle of Beer, and $I/I_0 = \exp(-ax)$.

Here, there is a relation of a :absorbancy index and distance in which x :light passes through inside of a structure, and it is greatly dependent on x . When a structure is formed with a thick film, a translucent rate in a thickness direction becomes a problem in many cases, and also when it is transmissometry, it carries out in this direction. It is good for a substrate to use silica glass etc. which make most visible light penetrate. For example, thickness of an aluminum oxide formed by the particles beam depositing method is 1 micrometer to tens of micrometers. Therefore, a percent transmittance of all the visible light fields makes 20% or less of structure form in a structure thickness of 100 micrometers or less in this case. Since dispersion inside a structure does not take place easily when a structure is the substantia compacta therefore, a structure will assume a black color in this case. If a mirror plane is made to the surface of a structure, of course, reflection in the surface will be observed notably. It is clearly distinguished from what assumes white by dispersion of an inside like what is called the usual aluminum oxide polycrystalline substance.

[0021]As a substrate, glass, metal, ceramics, semimetal, or an organic compound is mentioned. As a brittle material, an aluminum oxide, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, Iron oxide, zirconium oxide, yttrium oxide, chrome oxide, oxidation hafnium, Oxides, such as beryllium oxide, magnesium oxide, and oxidized silicon, a diamond, Boron carbide, silicon carbide, titanium carbide, zirconium carbide, vanadium carbide, Carbide, such as niobium carbide, chromium carbide, tungsten carbide, carbonization molybdenum, and tantalum carbide, Boron nitride, titanium nitride, aluminum nitride, silicon nitride, niobium nitride, Nitrides, such as tantalum nitride, boron, boronizing aluminum, boronizing silicon, titanium boride, Zirconium boride, boronizing vanadium, boronizing niobium, boronizing tantalum, boronizing chromium, A solid solution of borides, such as boronizing molybdenum and tungsten boride, or these mixtures, or plural systems, Barium titanate, lead titanate, lithium titanate, strontium titanate, Biocompatibility ceramics, such as high toughness ceramics, such as piezoelectricity and pyroelectric ceramics, such as aluminum titanate, PZT, and PLZT, sialon, and a cermet, hydroxyapatite, and calcium phosphate, silicon, Semiconducting compounds etc. which added various dope substances, such as phosphorus, such as a semimetal substance, gallium arsenide, indium arsenide, and a cadmium sulfide, are mentioned to germanium or these.

[0022]As a manufacturing method of the above-mentioned composite structure, in a gas atmosphere which aerial discharge tends to produce, Brittle material particles are made to collide with a substrate at high speed, by a shock of this collision, transform or crush said brittle material particle, particles are made to recombine via an activity new field produced in this modification or crushing, and an opaque structure is formed on the surface of a substrate. At this time, if internal distortion is beforehand given to brittle material particles, it will be easy to produce an activity side.

[0023]Since a structure is formed without being accompanied by calcination if it is in this invention method, grain growth can be controlled, it can stop with a detailed crystal, and the polycrystalline substance which consists of a crystal grain of a nano meter level can be formed.

[0024]

[A mode of implementation of an invention] An embodiment of the invention is described based on an accompanying drawing below.

(Example 1) Drawing 1 is a figure showing an example of a manufacturing installation of a composite structure concerning this invention. The various gas bombs 11 of nitrogen, dry air, and helium are connected with the aerosol generator 13 via the conveyance pipe 12, and the nozzle 15 which has an opening with a rectangle of 10 mm x 0.4 mm in the structure forming device 14 through the conveyance pipe 12 further is arranged. The nozzle 15 is counterer, and the quartz glass substrate 16 installed in XY stage 17 by them of the nozzle 15 opens a 10-mm interval, and is arranged. The structure formation room 14 is connected to the exhaust air pump 18.

[0025]An operation of a brittle material structure manufacturing device which consists of the above composition is described below. After being filled up with aluminum oxide particulates of submicron particle diameter and 99.8% of purity

in the aerosol generator 13, The gas bomb 11 is opened, gaseous helium is introduced into the aerosol generator 13 through the conveyance pipe 12 by a part for flow/of 3 l., and aerosol which distributed aluminum oxide particulates in gas is generated.

[0026]Conveying this aerosol in the direction of the structure formation room 14 further through the conveyance pipe 12, and accelerating it at high speed, aluminum oxide particulates are turned to the substrate 16, and are made to inject from the nozzle 15. Speed of aluminum oxide particulates at this time is accelerated from subsonic to an acoustic velocity grade. A pressure in the structure formation room 14 was the number kPa. However, a pressure near structure formation is considered to be a larger thing than this by influence of gas injection.

[0027]Aluminum oxide particulates in aerosol which was fully accelerated and obtained kinetic energy, It collides with the substrate 16, it is finely crushed by energy of the shock, generated detailed fragment particles join to the substrate 16, detailed fragment particles join further, and an aluminum oxide structure of substantia compacta is formed. The substrate 16 was rocked by XY stage 17 and an aluminum oxide film (structure) with a thickness [with a predetermined area] of 10 micrometers was formed.

[0028]A structure formation room is in a low-vacuum state by 1 or less kPa by operation of an exhaust air pump at the time of formation. Gas was changed to not only helium but nitrogen, or dry air, such operation was performed, structure formation was performed under various gas atmospheres, and an aluminum oxide film of equivalent thickness was obtained.

[0029]Drawing 2 investigates transmissivity in a visible light wavelength area with a spectrophotometer from ultraviolet [of an aluminum oxide film produced by doing in this way]. An aluminum oxide film which the 7-micrometer same thickness compared and was formed by dry air has high transmissivity, and while not less than 80% of penetration is seen, when gaseous helium is used, it turns out that transmissivity crosses to all the fields of wavelength, and is very low with 20% or less in a light range. There is the interesting feature that transmissivity is changing from 200 nm which is an ultraviolet region linearly to an increase in wavelength even at 900 nm which is an infrared region. When a 10-micrometer film is formed using nitrogen gas, the almost same transmissivity characteristic as a thing of a dry gas is shown.

[0030]Drawing 3 is a photograph of an aluminum oxide film formed using gaseous helium and dry air, and it can grasp that an almost transparent thing is obtained as what was formed by gaseous helium shows opacity which assumed a black color as shown in the figure (a), and a thing using dry air is shown in the figure (b).

[0031]By the way, a luminous phenomenon (discharge phenomenon) was observed [near / where aluminum oxide particulates collide with the substrate 16, and structure formation is just performed by a case where gaseous helium is used / the field]. Then, drawing 4 measured, wavelength, i.e., a line spectrum, of this light. As shown in the figure (a), while a luminescent line peculiar to a lot of helium is observed at the time of gaseous helium use, as shown in the figure (b), by dry air, light emission is not observed at all. Therefore, it is possible that a grade of a discharge phenomenon in inside of gaseous phase atmosphere at the time of structure formation is a factor which controls membranous light transmittance.

[0032]Forming a film with desired transmissivity is also considered by performing structure formation, mixing a type of gas which discharge of helium, neon, argon, etc., etc. tends to produce, and a type of gas which is hard to produce, and controlling the partial pressure of gas. An electrode is arranged in a structure formation room and a method of making discharge cause compulsorily is also considered. If transmissivity is controllable, it will count upon application to an optical member with wavelength selectivity, such as a spectrum filter.

[0033]Otherwise a structure which absorbs visible light and assumes a black color with the high grade aluminum oxide polycrystalline substance called 99.8% of purity is not seen, but it can be used for a member which thought appearance as important as ceramics with fanciness, having the good mechanical and electrical property of an aluminum oxide. Since an aluminum oxide of a high grade will be used if compared with ceramics membrane colored using an inorganic pigment etc., it excels especially in adhesion with heat resistance, abrasion resistance, hardness, and a substrate, etc. Utility value is high at a point which can cancel badness of appearance by scattered reflection of light of an anchor part, etc. in a transparent aluminum oxide film.

[0034]This invention persons have a difference in a formation speed of a structure formed even when a brittle material of the same particle diameter is used, and achievement thickness, and this obtained a conclusion that it originates in internal distortion of particles. Then, a result in which it experimented about a relation of thickness of a structure attained by the same formation time as internal distortion is shown in drawing 5. After an experiment used a planetary mill for aluminum oxide particulates of 99.6% of purity, performed grinding treatment and changed characterization of particles, it formed a structure on an aluminum substrate by the ultrafine particle beam depositing method. Internal distortion of particles was measured according to an X diffraction, and a deformation amount made 0% what gave heat aging to the particle and removed internal distortion, and made it a standard. A SEM photograph (Hitachi yne lens SEM S-5000) of particles in the point A, B, and C in drawing 5 is shown in drawing 6, drawing 7, and drawing 8.

[0035]If there is 0.01 to 2.50% of internal distortion in obtaining 1 micrometer of thickness from drawing 5, it comes out enough and a certain thing is understood, but for obtaining stable thickness, 0.1 to 2.0% of internal distortion is preferred. When relation between a crack and internal distortion does not have internal distortion, as shown in drawing 6, do not generate a crack, but. If beyond constant value will be not less than 2.0% when internal distortion is this case, a crack will be formed thoroughly, and it will be in a re-state of aggregation as a further omissive fragment adhered to the surface and shown in drawing 8.

[0036]Thus, as for grinding treatment which gives distortion to particles, it is preferred to use a grinding means which can give a shock for grinding concerning particles greatly. It is because a big distortion can be given to particles comparatively uniformly. A vibration mill and attritor which can give big gravitational acceleration compared with a ball mill well used for grinding treatment of ceramics as such a grinding means, It is preferred to use a planetary mill and it is most preferred to

use a planetary mill which can especially be markedly alike compared with a ball mill, and can give big gravitational acceleration. Since a crack cancels internal distortion if its attention is paid to a state of particles, most desirable one will call it particles in which internal distortion is increasing until just before a crack arises. Although some crack has produced the state which shows in drawing 7, internal distortion is fully left behind.

[0037]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, the composite structure which the substrate and the opaque structure unified can be obtained by becoming substrate faces, such as glass, from a brittle material, and visible light transmittance being low to them, and providing the polycrystalline structure object of high hardness in them. Therefore, it can use for an optic, a machine part, accessories, etc. widely.

[0038]When the brittle material structure especially produced by the particles beam depositing method is transparent thru/or translucent, the anchor part formed by a structure eating into a substrate will be recognized visually from the outside, but the anchor part concerned stops being conspicuous because the opacification progresses.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing an example of the manufacturing installation of the composite structure concerning this invention

[Drawing 2]The graph which shows the transmissivity in a visible light wavelength area from ultraviolet [of an aluminum oxide film]

[Drawing 3]The photograph with which (a) shows the transparency of the polycrystalline structure object at the time of gaseous helium use, the photograph with which (b) shows the transparency of the polycrystalline structure object at the time of dry air use

[Drawing 4](a) is a line spectrum at the time of formation of the aluminum oxide film at the time of gaseous helium use. (b) is a line spectrum at the time of formation of the aluminum oxide film at the time of dry air use.

[Drawing 5]The graph which shows the relation of internal distortion and thickness of brittle material particles

[Drawing 6]The SEM photograph of the particles in the point A of drawing 5

[Drawing 7]The SEM photograph of the particles in the point B of drawing 5

[Drawing 8]The SEM photograph of the particles in the point C of drawing 5

[Translation done.]